

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-303980
(P2002-303980A)

(43) 公開日 平成14年10月18日(2002.10.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F 1	チーエーエー(参考)
G 03 F 7/039	6 01	G 03 F 7/039	6 01 2 H 0 2 5
C 08 F 20/12		C 08 F 20/12	4 J 1 0 0
G 03 F 7/004	5 01	G 03 F 7/004	5 01
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2001-108627(P2001-108627)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県横浜市中区210番地
(22) 出願日	平成13年4月6日(2001.4.6)	(72) 発明者	藤森 平 静岡県静岡市吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	児玉 邦彦 静岡県静岡市吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

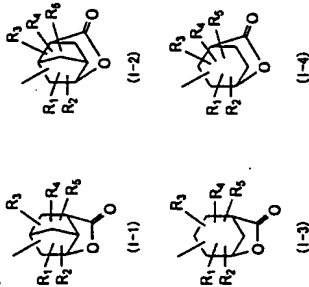
【課題】 半導体デバイスの製造において、現像液の問題を改善し、更にハーフトーン露光適正にも優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも (A1) スルホニウムスルホン酸塩化合物と (A2) N-ヒドロキシイミドのポネート化合物又はジスルホニウムスルホニウム化合物を含む、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、特定のラクトン構造を有する繰り返し単位を含む、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも (A1) スルホニウムのスルホニウム酸塩化合物と (A2) N-ヒドロキシイミドのポネート化合物又はジスルホニウムスルホニウム化合物を含む、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式 (I-1) ~ (I-4) の少なくとも1つで表される基を有する繰り返し単位を含む、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

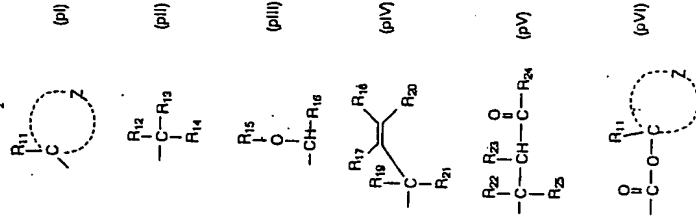
【化1】



一般式 (I-1) ~ (I-4) 中、R1 ~ R6は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R1 ~ R6の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【請求項2】 (B) の樹脂が、更に下記一般式 (p1) ~ (pV1) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

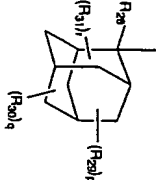
【化2】



一般式 (p1) ~ (pV1) 中、R11は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基またはsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R12 ~ R14は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R12 ~ R14のうち少なくとも1つ、もしくはR15、R16のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R17 ~ R18は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R17 ~ R18のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R19、R20のいずれかは炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表す。R21 ~ R24は、各々独立に、炭素数1 ~ 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、R21 ~ R24のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【請求項3】 前記一般式 (p1) ~ (pV1) で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式 (1) で表される基であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化3】

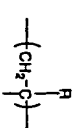


(II)

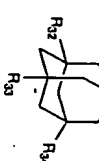
一般式(1)中、R₁₀は、置換基を有しているよいアルキル基を表す。R₁₀は、同じでも異なっているように、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基あるいは、置換基を有しているよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。p、q、rは、各々独立に、0又は1〜3の整数を表す。

【請求項4】 前記(B)の樹脂が、下記一般式(a)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のボジ型フオトレジスト組成物。

【化4】



(a)



一般式(a)中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R₂₀〜R₂₃は、同じでも異なっているように、水素原子又は水酸基を表す。R₂₀〜R₂₃のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【請求項5】 更に(C)酸塩基調節剤を含むことを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載のボジ型フオトレジスト組成物。

【請求項6】 (D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載のボジ型フオトレジスト組成物。

【請求項7】 露光として、波長150nm〜220nmの遠紫外線を用いることを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載のボジ型フオトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、超S1や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフオトリグラフィケーションプロセスに使用するボジ型フオトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に250nm以下の波長の光を使用して高精細化したパターンを形成しうるボジ型フオトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超S1等の半導体基板上の製造に於いてはハーフトリクロン以下の線幅から成る超微細パターン加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフオトリグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArF等)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増感系レジストがある。一般に化学増感系レジストは、通常成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができ、2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とパシブ剤を組み合わせている。基パシブ剤は、酸の作用により分解して、細部のアルカリ環境中での溶解性を増加させる基(酸分解性基)というものを分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含む。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上配低分子化合物を含むものである。

【0003】上記化学増感系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフオトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対処する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシチレン系のポリマーに保護基としてアセチル基やカルボニル基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。そのほかヒートキシルボニル基やカルボニル基やドエトリドピラニル基を酸分解基とする同様の組成物が提案されている。これらは、KrFエキシマレーザーの248nmの光を用いる場合には適している。ArFエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的にその吸収度が高くなるために感度が低く、さらにそれに付随するその他の欠点、例えば溶解性の劣化、フオカス許容度の劣化、パターンエッチングの劣化の問題があり、なお改善を要する点が多い。ArF光源用のフオトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付の目的で脂環式炭化水素部位が導入した樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボニル部位を有する単量体を脂環式炭化水素基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を

有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【0004】一方、前記フオトリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性を付与する方法も検討されている。また、特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号を公報には、脂環式基を含む構造で保護されたカルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性となしめる構造単位を含む脂環式炭化水素を用いたレジスト材料が記載されている。更に、これらの脂環式基を有する樹脂に、アルカリ環境下に対する親和性や基板に対する密着性を向上させる目的で親水性的な5員環又は6員環のラクトン基を導入した樹脂が、特開平9-90637号公報、特開平10-207069号、特開平10-274852号、特開平10-239846号に記載されている。以上のような技術でも、フオトレジスト組成物においては(特に遠紫外線露光用フオトレジスト)、酸分解性基を含む樹脂に起因する改良点が残存し、更なる感度、解像度の向上、分子内に同時に脂環式の炭化水素基を含むことに起因する基化と密着性の改良等の未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0005】更に、近年、半導体チップの微細化の要求に伴い、その微細な半導体の取付パターンの0.13〜0.35μmの微細領域に達している。しかしながら、これまでの技術では、現像時の欠陥の低減、ハーフトーン露光適性などの諸特性を満足することはできなかった。ハーフトーン露光適性とは、ハーフトーン位相シフトマスクを用いた露光を要した際に発生するサイドローブ(未露光部の表面が明るくなって穴があきはじめ現象)が、発生しないか、もしくは発生しにくいことを示す。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、本発明の目的は、半導体チップの製造において、現像欠陥の問題を改善し、更にハーフトーン露光適性にも優れたボジ型フオトレジスト組成物を提供することにある。

【0007】

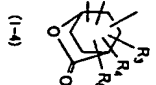
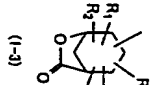
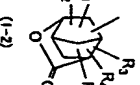
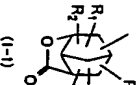
【課題を解決するための手段】本発明等は、ボジ型化学増感系におけるレジスト組成物の構成材料を製造・供給した結果、特定の構造のラクトン構造を有する酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0008】(1) (A)少なくとも(A1)スルホニウムのスルホニル炭化化合物と(A2)N〜ヒドロキシノビス化合物を含む、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B)下記一般式(1)〜(1-4)の少なくともいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含む。酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含むことを特徴とするボジ型フオトレジスト組成物。

し単位を含む。酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含むことを特徴とするボジ型フオトレジスト組成物。

【0009】

【化5】



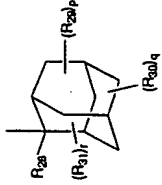
【0010】一般式(1)〜(1-4)中、R₁〜R₅は同じでも異なっているように、水素原子、置換基を有しているよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁〜R₅の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0011】(2) (B)の樹脂が、更に下記一般式(1)〜(1-4)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含むことを特徴とする上記(2)に記載のボジ型フオトレジスト組成物。

【0012】

【化6】

【0015】
【化7】



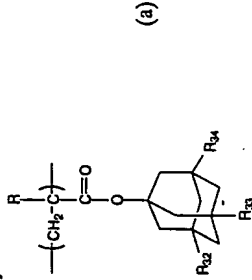
10 (II)

【0016】一般式 (I) 中、R₁₁は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R₁₂～R₁₅は、同じでも異なってもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。

p、q、rは、各々独立に、0又は1～3の整数を表す。

20 【0017】(4) 前記 (B) の樹脂が、下記一般式 (a) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする前記 (1) から (3) のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0018】
【化8】



【0019】一般式 (a) 中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非置換のアシル基を表す。R₁₂～R₁₅は、同じでも異なってもよく、水素原子又は水酸基を表す。R₁₂～R₁₅のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

40 【0020】(5) 更に (C) 酸塩基阻害剤を含有することを特徴とする前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(6) (D) フッ素原子及び/又はシリコン系界面活性剤を更に含有することを特徴とする前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(7) 露光光として、波長150nm～220nmの

50 遠紫外線を用いることを特徴とする前記 (1) ～ (6)

のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。
【0021】
【発明の実施の形態】 以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

< (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (光酸発生剤又は (A) 成分ともいう) > 本発明で用いられる (A) 成分は、(A1) スルホニウム塩、(A2) N-ヒドロキシイミドのスルホニウム塩又はジスルホニウムジアゾメタン化合物を各々少なくとも1種含有する混合物で構成される。

10 【0022】(1) (A1) スルホニウムのスルホニウム塩化合物

(A1) の化合物としては、例えば、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、トリアリールスルホニウム塩、芳香環を有さないスルホニウム塩又はフェナシリスルホニウム塩構造を有する化合物等挙げることができる。

【0023】活性光線又は放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルホニウム塩 (以下、酸発生剤 (1) ともいう) とは、トリアリールスルホニウムカチオンとする塩である。トリアリールスルホニウムカチオンのアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。トリアリールスルホニウムカチオンが有する3つのアリール基は同一であっても異なってもよい。各アリール基は、アルキル基 (例えば炭素数1～15)、アルコキシ基 (例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基として

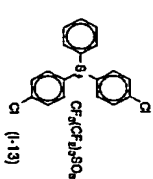
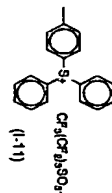
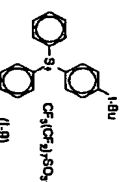
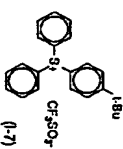
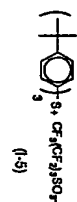
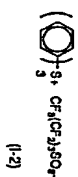
は炭素数4以上のアルキル基、炭素数4以上のアルコキシ基であり、最も好ましくはt-ブチル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は3つのアリール基のうちいずれかに1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0024】トリアリールスルホニウム塩のアニオンとしてはスルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカン

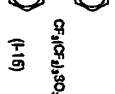
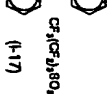
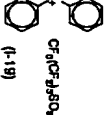
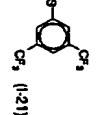
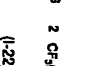
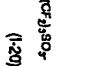
スルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性の分解速度が向上し、感度が優れ、また酸生成の塩性が制御され、解像力が向上する。トリアリールスルホニウム構造は、-S-等の連結基により他のトリアリールスルホニウム構造と結合し複数のトリアリールスルホニウム構造を有してもよい。電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アジロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

【0025】以下に、本発明で使用できるトリアリールスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】
【化9】



[1010]



特開2002-303980
14

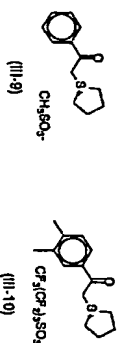
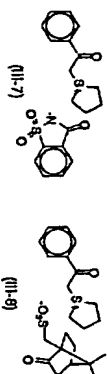
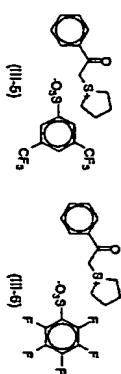
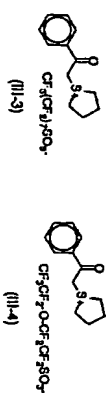
基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、
換算数3~10の環状アルキル基(シクロペンチル基、
シクロヘキシル基、ノルボルニル基)を挙げることができる。



40
は炭素数(1~5)、水酸基、シアル基、アルコキシ基(例えば、メチル基、ベンチル基)を導けることができて、 $R^{11}H^{11}-R^{12}H^{12}$ は、水酸基、シアル基、アルコキシ基(例えば、メチル基、ベンチル基)を導けることができて、 $R^{11}H^{11}-R^{12}H^{12}$ のうちの2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エサテル結合、P結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{11}H^{11}-R^{12}H^{12}$ の内の3つが結合して形成する基としては、 $R^{11}H^{11}$ 、ベンチル基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を導けることができる。光反応性の観点から、 $R^{11}H^{11}-R^{12}H^{12}$ のうちの1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-炭素2重結合を有する基が好まし

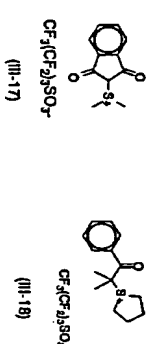
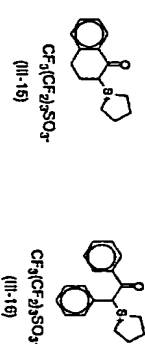
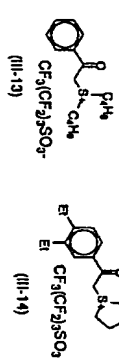
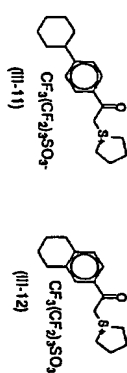
い。
【0032】芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1

(11)



[0044]
[化16]

30

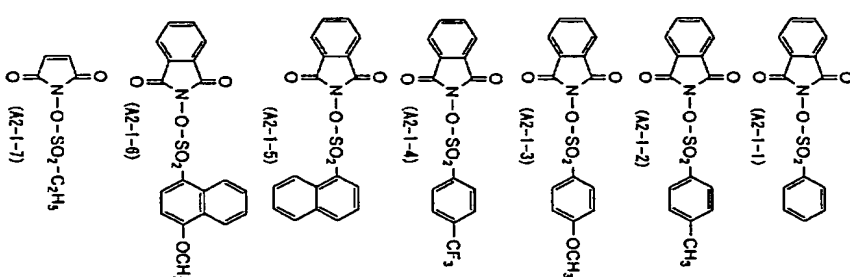


[0045] (2) (A2) N-ヒドロキシミドのスルホネート化合物又はジスルホニルジタリナタン化合物 (A2) のN-ヒドロキシミドのスルホネート化合物としては、例えば下記一般式 (A2-1) で表される、ミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

[0046]
[化17]



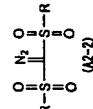
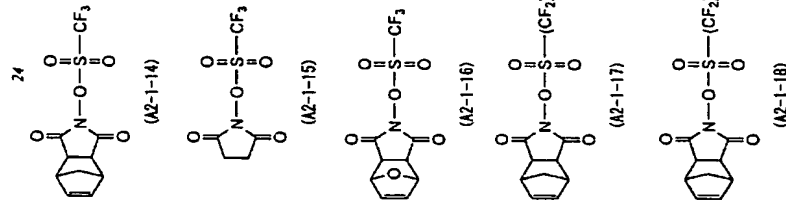
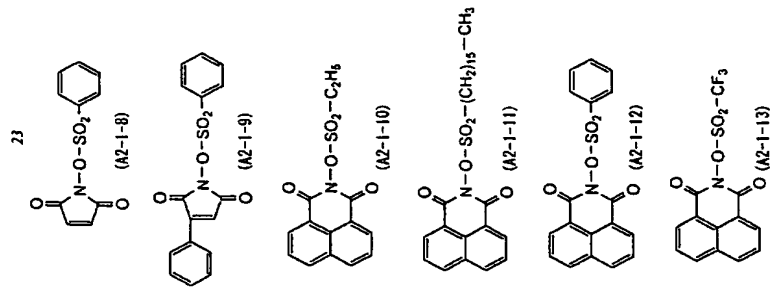
[0050]
[化19]



[0047] R¹⁰⁰は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

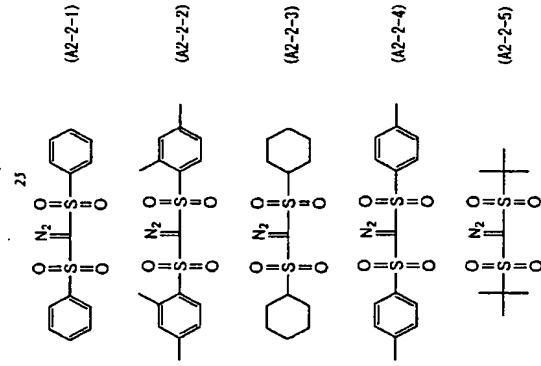
[0048] 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049]
[化18]



40 【0054】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0055】
【化22】



【0056】本発明の(A)光酸発生剤は、(A1)の化合物と(A2)の化合物を含むものである。また、(A1)の化合物、(A2)の化合物の中から、更に他の光酸発生剤を選択して添加してもよい。

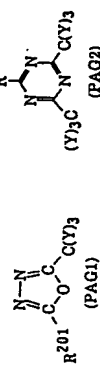
【0057】本発明の(A)光酸発生剤における(A)1)の化合物の含有量は、全(A)光酸発生剤中、5~9.5重量%、より好ましくは1.0~9.0重量%、更に好ましくは1.5~8.5重量%である。本発明の(A)光酸発生剤における(A2)の化合物の含有量は、全(A)光酸発生剤中、5~9.5重量%、より好ましくは1.0~9.0重量%、更に好ましくは1.5~8.5重量%である。【0058】また、本発明の(A)光酸発生剤は、更に他の光酸発生剤を併用してよい。この場合、(A)光酸発生剤における他の併用する光酸発生剤の含有量は、(A)光酸発生剤中、5~5.0重量%、より好ましくは5~4.0重量%、更に好ましくは5~3.5重量%である。

【0059】上記併用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0059】上記併用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

- (1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキソゾール誘導体又は一般式 (PAG 2) で表される S-トリアジン誘導体。

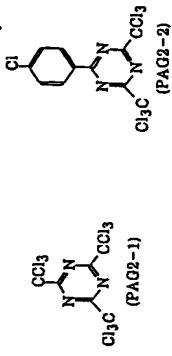
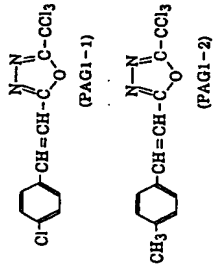
【0060】
【化23】



【0061】式中、R¹⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R¹⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)，をします。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

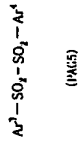
【0062】具体的には以下の化合物を挙げることができ
るがこれらに限定されるものではない。

[0063]
[化24]



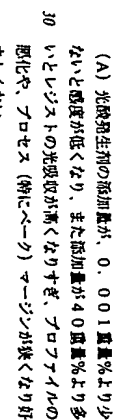
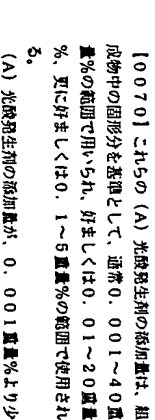
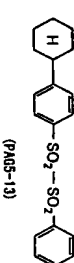
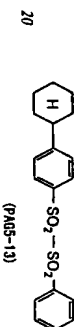
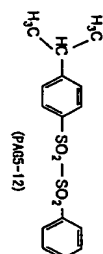
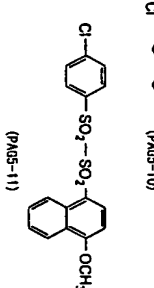
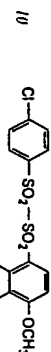
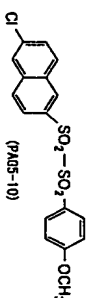
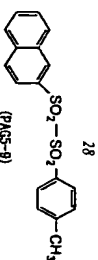
【0065】(2) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0066】
【化26】



【0067】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】
【化27】



$[0.0771] < (B)$ 酸の作用により分解しアルカリに
 対する溶解性が增加する樹脂→本発明の組成物に用いられ
 る上記 (B) 酸の作用により分解しアルカリに対する
 溶解性が増加する樹脂 (以下、単に「(B) の樹脂」と
 いう) は、上記一般式 (I-1) (I-4) で表され
 る基を有する繰り返し単位を含む。

【0072】-般式(1-1)~(1-4)において、

40 R₁~R₆におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状

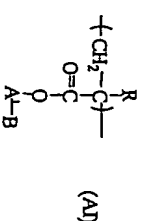
のアルキル基が挙げられ、置換基を有しているものより、直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1〜12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましいは炭素数1〜10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、1-ブチル基、ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、デシル基である。R1〜R4におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキ



※表される繰り返し単位が挙げられる。

数3～8個のものが好ましい。R₁～R₈におけるアルキル基としては、ヒニル基、フロベニル基、ナチニル

【0074】
【化29】

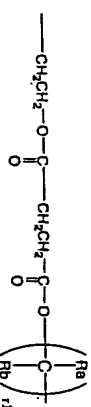
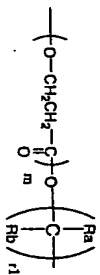
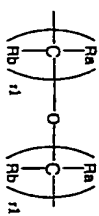
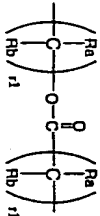
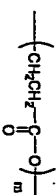


—2)で、 $R_1 \sim R_6$ は、環状骨格を構成している炭素原子7個のうちのいずれかに連結していてもよい。

10 【0075】一般式 (A1) 中、Rは、後述の一般式 (a) の中のRと同義である。A' は、単結合、エー

基、アルケニル基の更なる置換基としては、炭素数1〜4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、窒素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アジロキシ基、ジアルキル基、水酸基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基等、ニトロ基等を含めることができる。一般式(1-1)〜(1-4)のうちのいずれかで示される基を「基A」において、該基Aを含む2個の基としては、例えば「配位のものが挙げられる。

(1-1) ~ (1-4) で表される基を有する繰り返し単位として好ましいものとして、下記一般式(A1)で*	【0079】
	【化30】

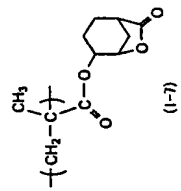
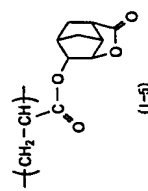
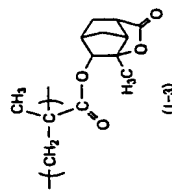
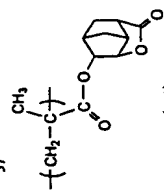


【0077】上記式において、 $R, R', R'', r, 1$ は、各々被置換のものと同等である。 m は1～3の整数を数す。
以下に、一般式(A1)で数えられる繰返し単位の詳細例を挙げると、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。
【0078】
【化311】

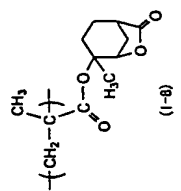
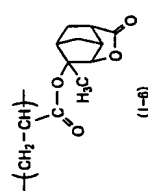
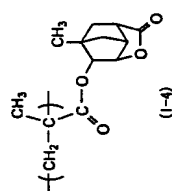
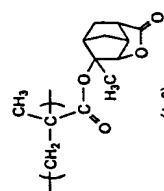
(17)

32

31



[0079]

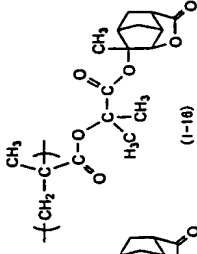
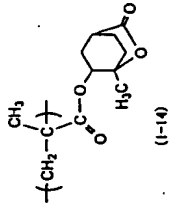
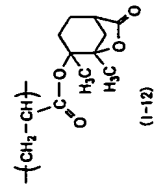
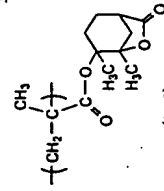
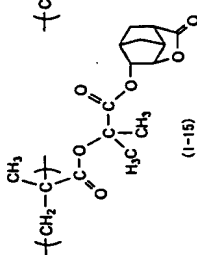
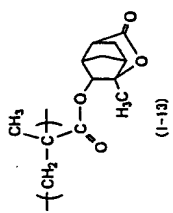
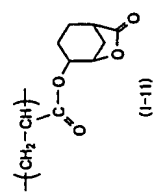
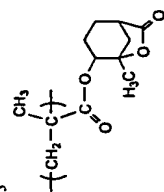


[化32]

(18)

33

34

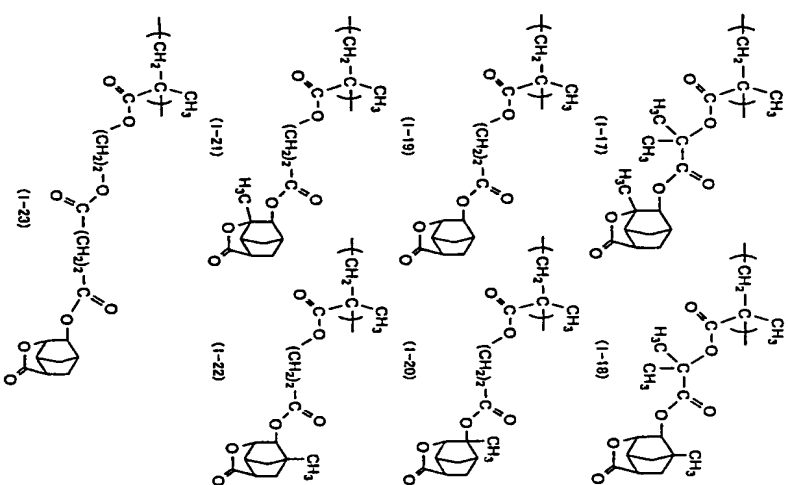


[0080]

[化33]

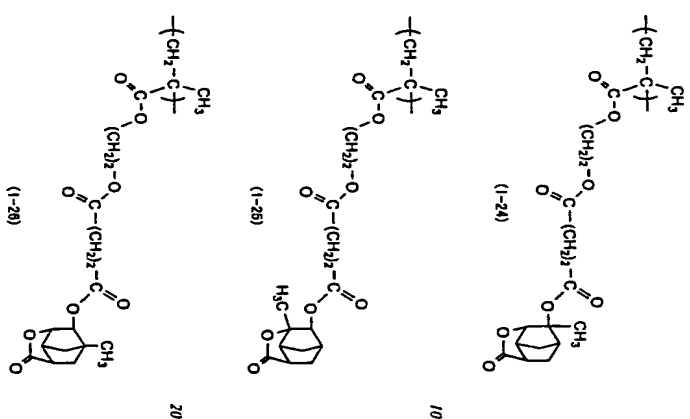
35

(19)

特開2002-303980
36[0081]
[1234]

37

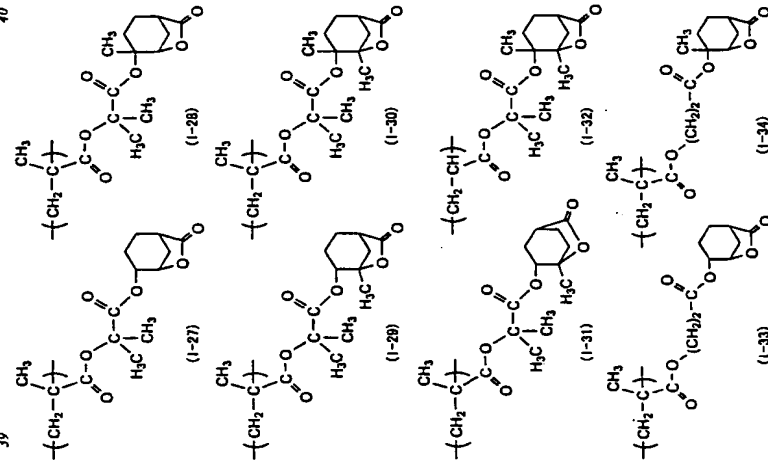
(20)

特開2002-303980
38[0082]
[1235]

20

(21)

39

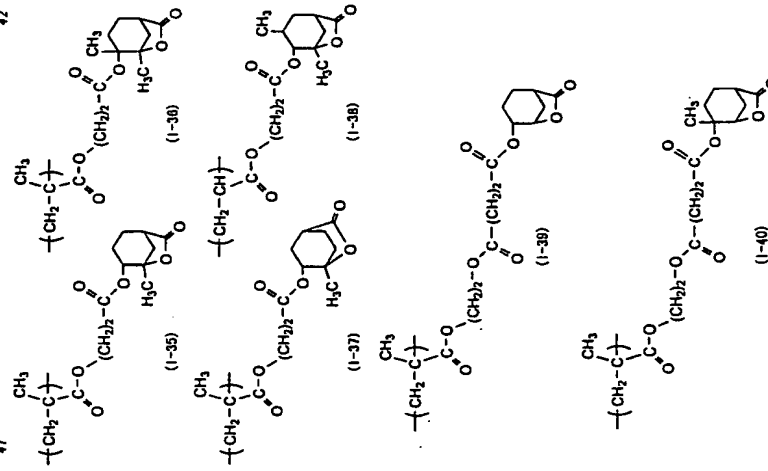


[0083]

[化36]

(22)

41

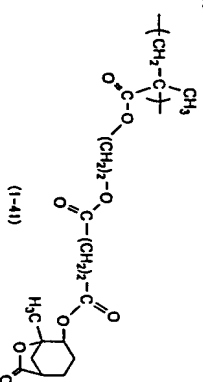


[0084]

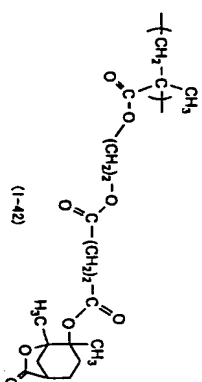
[化37]

43

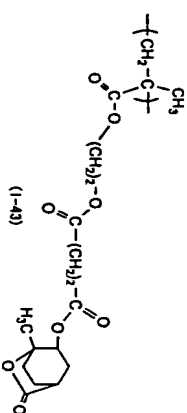
(23)



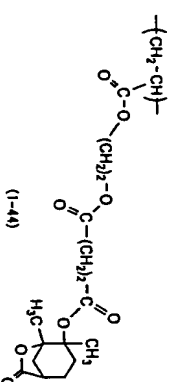
(1-41)



(1-42)



(1-43)



(1-44)

【0085】本発明においては、(B)の脂環が、更に上記一般式 (P1) ~ (PVI) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1個の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することが、本発明の効果をより顕著になる点に好ましい。一般式 (P1) ~ (PVI) において、R11~R14におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、1-ペンチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の異なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アミノキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。R11~R14における脂環式炭化水素基あるいは2と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。

40

【化38】

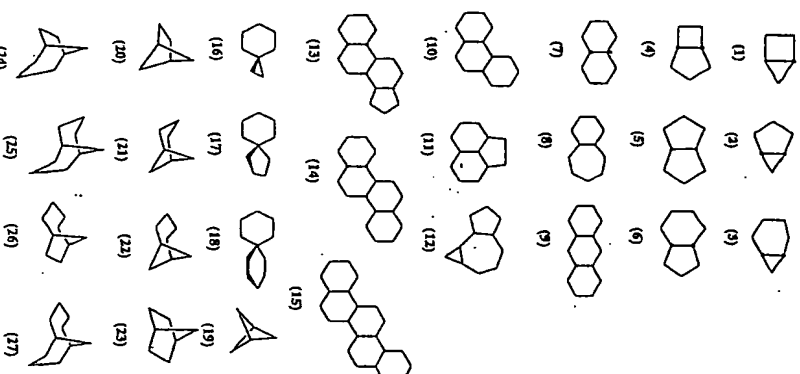
具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビスクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

44

45

(24)

特開2002-303980



(24)

(25)

(26)

(27)

【0087】
【化39】

(24)

(25)

(26)

(27)

30

【0088】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アタワンチル基、ノルアタワンチル基、デカリンジエン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アタワンチル基、デカリンジエン基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

40

【0090】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基 (アルコキシカルボニル基) のアルコキシ基を含む) としてはメトキシ基、

50

47

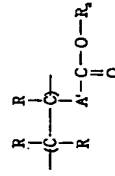
エトキシ基、プロギン基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、イodate原子、フッ素原子等が挙げられる。[0091]一般式(p1)～(pVI)で示される構造のなかでも、好ましくは一般式(p1)であり、より好ましくは上記一般式(11)で示される基である。一般式(11)中のR1aのアルキル基、R1b～R1iにおけるハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基は、前記脂環式炭化水素基の置換基で挙げた例が挙げられる。

[0092]上記脂環における一般式(p1)～(pVI)で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記脂環における一般式(p1)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVI1)～(pXI1)で表される基が挙げられる。

[0093]
[化41]

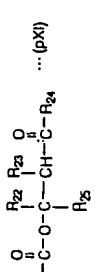
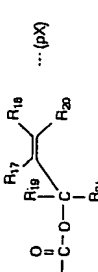
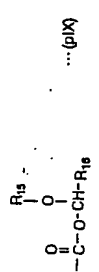
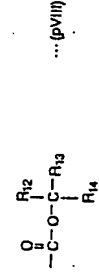
*

30



[0096]一般式(pA)中、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分枝のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なっているもよい。このRのハロゲン原子、アルキル基は、後述の一般式(a)のRと同様の例を挙げることができる。A'は、前記と同様である。R₂は、

48



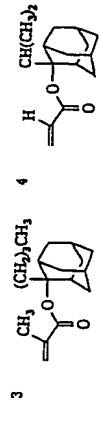
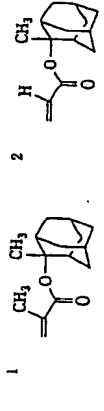
[0094]ここで、R₁₁～R₁₆ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記脂環を構成する、一般式(p1)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

[0095]
[化42]

(pA)

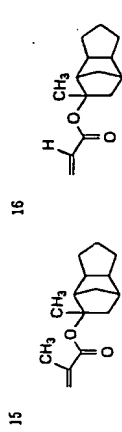
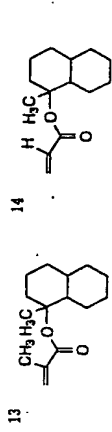
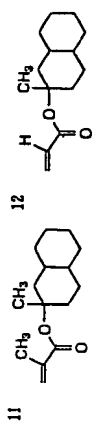
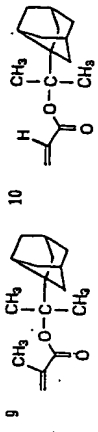
上記式(p1)～(pVI)のいずれかの基を表す。
[0097]以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。
[0098]
[化43]

50



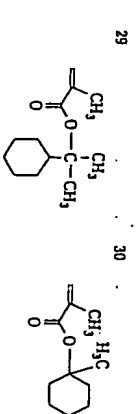
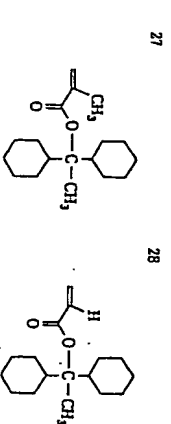
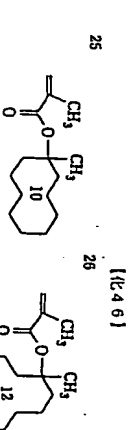
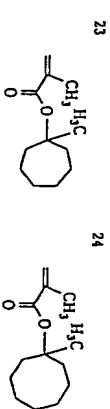
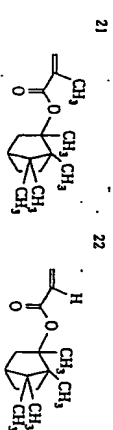
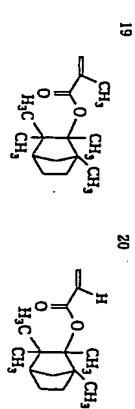
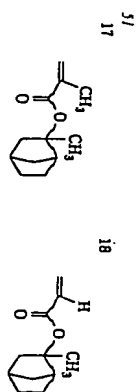
[0099]

[化44]



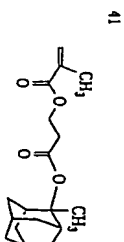
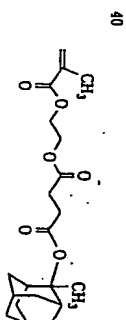
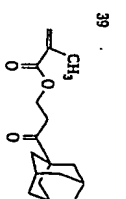
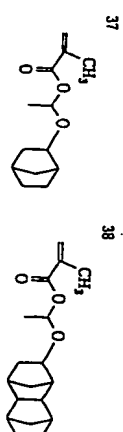
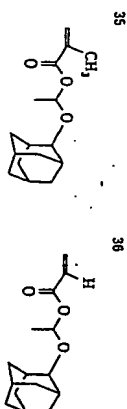
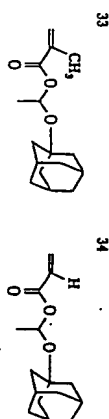
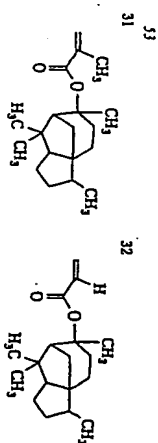
[0100]

[化45]



[0102]

[化47]



34

[0104] (B) 樹脂は、更に他の繰り返し単位を含む成分として、前記一般式 (a) で示される繰り返し単位を含むことが好ましい、これにより、機械的強度と密度が向上する。一般式 (a) におけるRの置換基を有していてもよいアルキルとしては、前記一般式 (1-1) ~ (1-4) におけるR₁と同じ例を挙げることができる。Rのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素

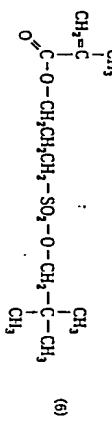
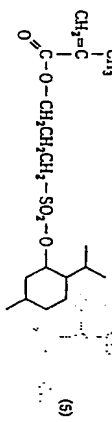
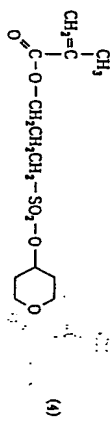
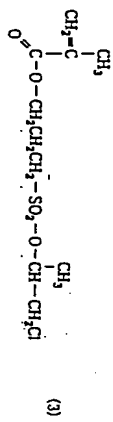
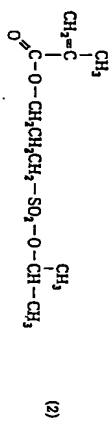
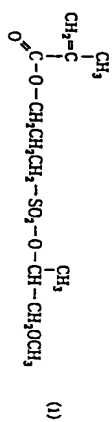
原子、酸素原子、炭素原子を挙げることができる。一般式 (a) のR₁₁~R₁₄のうち少なくとも1つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ基、モノヒドロキシ基であり、より好ましくはモノヒドロキシ基である。更に、本発明における (B) 樹脂は、他の共重合成分として、下記一般式 (111-a) ~ (111-d) で示される繰り返し単位を含むことが好ましい、これにより、

(35)

特開2002-303980

らに規定されるものではない。
[0120]

* [化56]



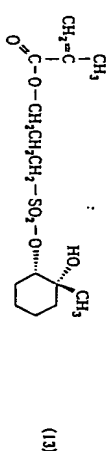
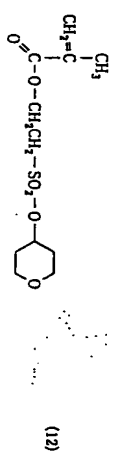
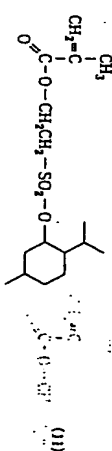
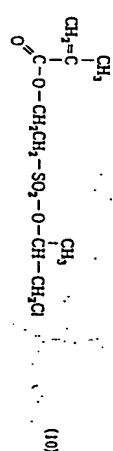
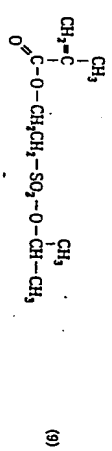
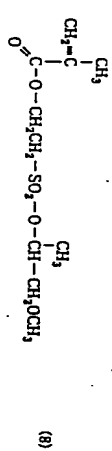
[0121]

[化57]

69

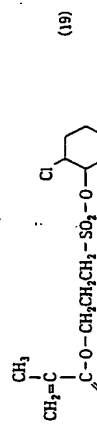
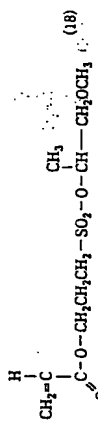
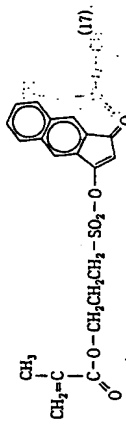
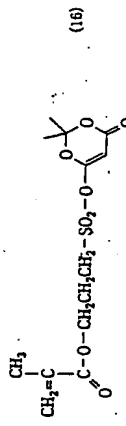
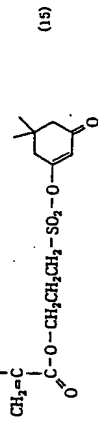
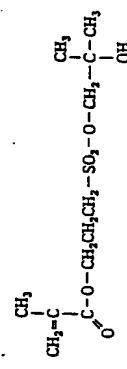
(36)

特開2002-303980



[0122]

[化58]



【0123】一般式(111-b)において、R₆~R₁₀としては、水素原子、メチル基が好ましい。Rとして、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基が好ましい。R₁₁は、1~6が好ましい。一般式(111-c)において、R₁₂としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数が好ましく、R₁₃としては、メチル基、エチル基等の炭素数1~10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樹脂基等の炭素数が好ましい。Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1~6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。一般式(111-d)において、R₁₄としては、炭素数1~4個のアルキレン基が好ましい。R₁₅としては、置換炭素を有しているイソプロピル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等の炭素数1~8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ポロニル基、イソボルニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換炭素を有しているイソ、フェニル基、トルニル基、メシチル基、ナフチル基、樹脂基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1~4個のアルコキシ基等が好ましい。本発明においては一般式(111-a)~一般式(111-d)の中でも、一般式(111-b)、一般式(111-d)で示される繰り返し単位が好ましい。【0124】(B)の側鎖は、上記以外に、ドライエッチング阻性や腐蝕阻性、基保護性、レジストプロパティ、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な置換基を繰り返し単位との共重合体として使用することができる。【0125】このような繰り返し単位としては、以下の様な単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができ、これらの繰り返し単位に限定されるものではない。これによ

り、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布液に対して溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜厚(膜厚水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング阻性、の微調整が可能となる。このように共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエーテル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を用いることができる。【0126】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のもの)が好ましいアクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、クロロアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、フルフリルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等)；【0127】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のもの)が好ましいメタクリレート(例えばメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等)；アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アクリルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N-アクリルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N-アクリルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチルアクリルアミド等；【0128】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アクリルメタクリルアミド(アルキル基とし

ては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、イソブチル基、ペンチル基、オクチル基、シクロヘキシル基等がある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；アリル化合物、例えばアリルエーテル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等；ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ペンシルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等)；【0129】ビニルエステル類、例えばビニルブチラート、ビニルイソブチラート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカルバレート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルトリクロロアセテート、ビニルβ-フェニルプロピレート、ビニルシクロヘキシルプロピレート等；イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等)；フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸、アクリル酸、その他のアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等)；その他のアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等；その他のアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等(例えばジブチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカルバレート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルトリクロロアセテート、ビニルβ-フェニルプロピレート、ビニルシクロヘキシルプロピレート等；イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等)；フマル酸のジアルキル

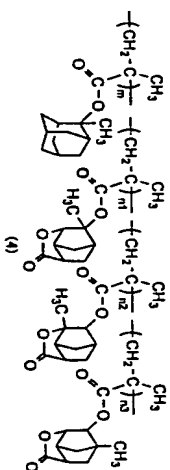
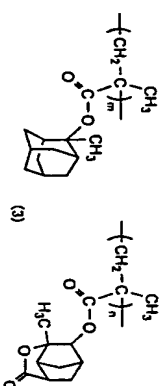
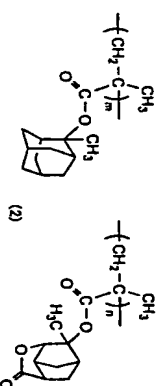
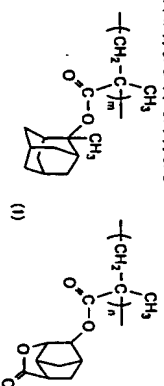
エステル類(例えばジブチルフマル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸、アクリル酸、その他のアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等)；その他のアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等(例えばジブチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカルバレート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルトリクロロアセテート、ビニルβ-フェニルプロピレート、ビニルシクロヘキシルプロピレート等；イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等)；フマル酸のジアルキル

【0130】(B)の樹脂中、一般式(11-1)~(11-4)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中30~70モル%であり、好ましくは35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%である。また、一般式(p1)~(pvi)で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中、

75

通常20・75モル%であり、好ましくは25・70モル%、更に好ましくは30・65モル%である。(B) 樹樹脂、一般式(a)で表される特定の単位中の含有量は、通常全重量体積4で置換単位中0モル%~70モル%であり、好ましくは10・40モル%、更に好ましくは15・30モル%である。また、(B) 樹樹脂、一般式(111-a)で表される特定の単位中の含有量は、通常全重量体積4で置換単位中0・1モル%~30モル%であり、好ましくは0・5~25モル%、更に好ましくは1~20モル%である。

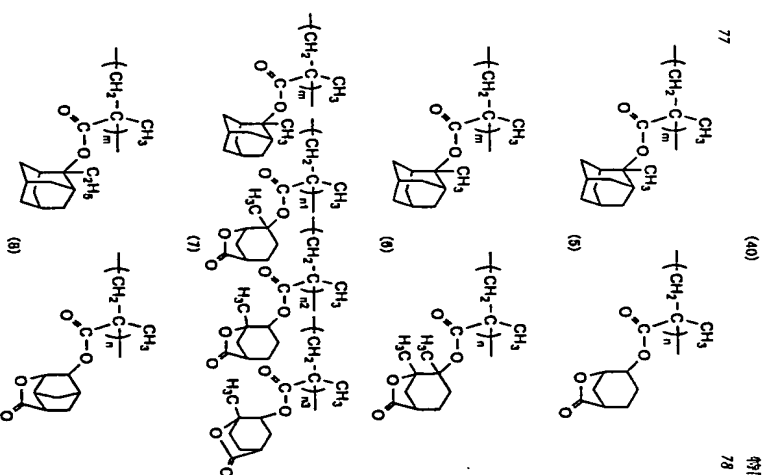
【0131】また、上記更なる共通成分の単量体にあつて繰り返し単位中の含有量も、所留のレジストの性能に応じ適宜決定することができるが、一般的には、一般式(1-1)～(1-4)のいずれか1つで表される基を含有する繰り返し単位及び一般式(p1)～(p4)で表される基を有する繰り返し単位を合計した繰り回数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは、



76

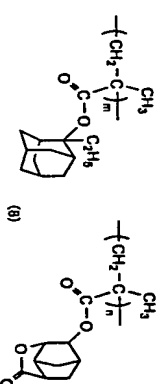
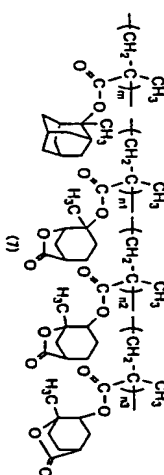
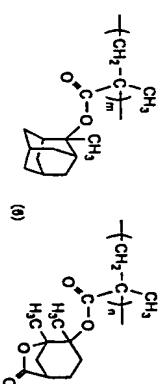
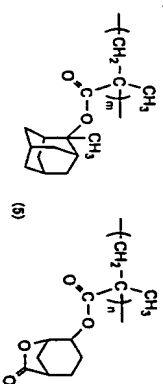
＊しくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。(B)の側鎖の重量平均分子量 M_w は、ポリスチレン-エチルベンゾクロタテラア-1法により、ポリスチレン側鎖で、好ましくは1,000〜1,000,000,000,0より好ましくは1,500〜500,000,000,0、更に好ましくは2,000〜200,000,000,0、特に好ましくは2,500〜100,000,000,0の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのパラメータにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いられる(B)の側鎖は、常法に提つて、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。以下、本発明の(B)の側鎖の具体例を挙げたが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

10132]
1459]



特開 2002-303980
78

77

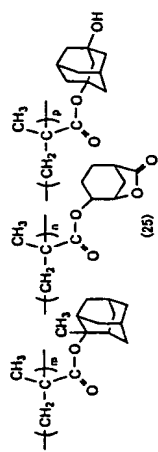


[1661]

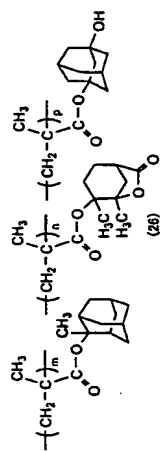
101331

[1660]

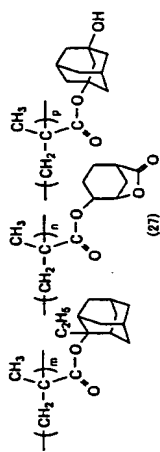
(45)



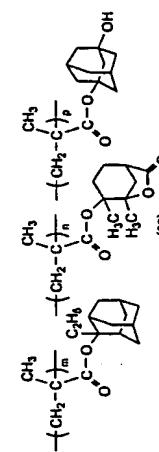
(25)



(26)



(27)

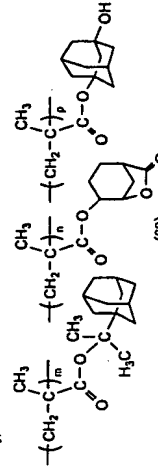


(28)

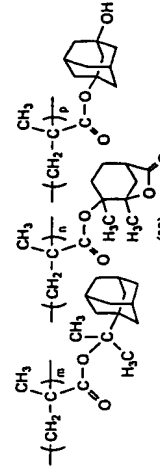
[化66]

[0139]

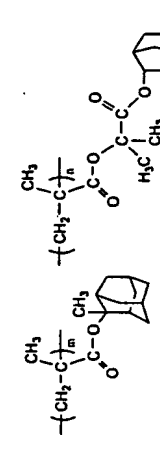
(46)



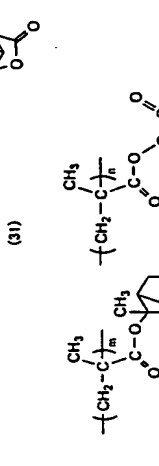
(29)



(30)



(31)

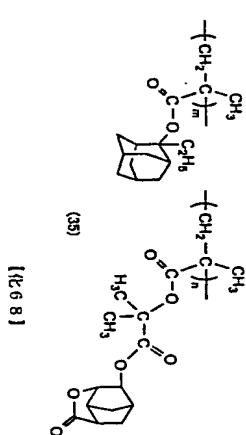
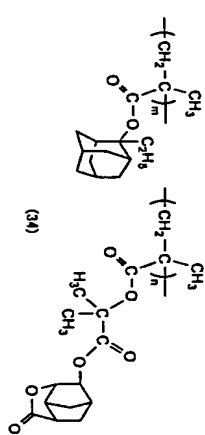
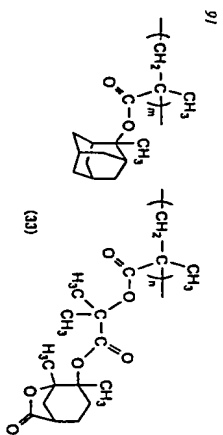


(32)

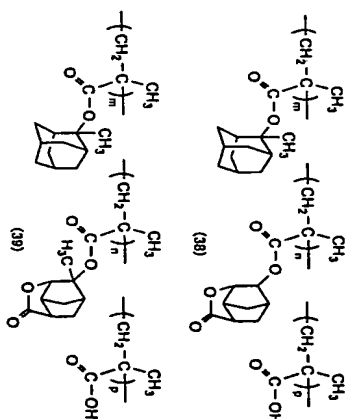
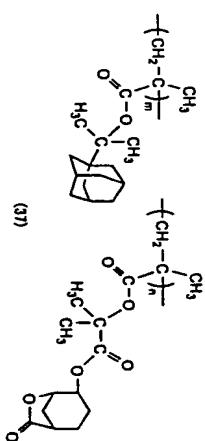
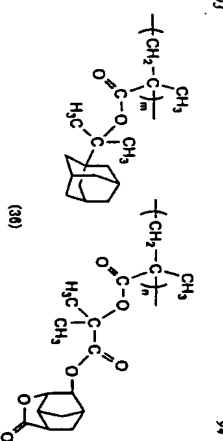
[0140]

[化67]

(47)

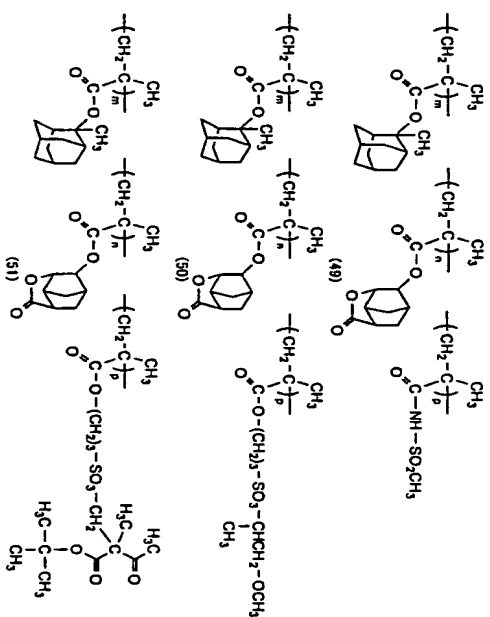


(48)



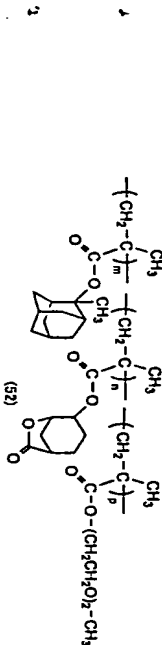
[0142]

[0142]

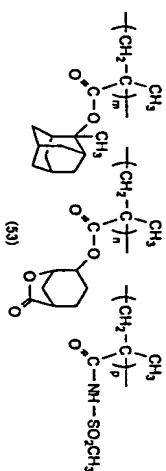


[0145]

[化72]

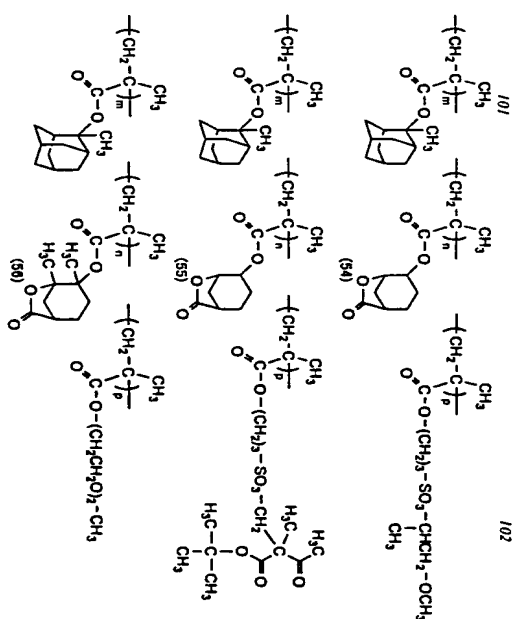


2



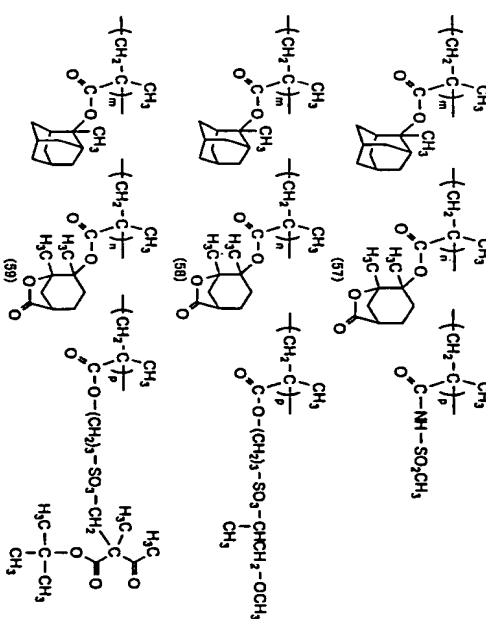
[0146]

[化73]



[0147]

[化74]



[0148] 上記式中、m、n、p、また、n1、n2、n3はいずれも繰り返し単位のモル比を示す。(1-1)～(1-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位をnで示し、2個以上組み合わせた場合をn1、n2などで区別した。(p1)～(pV1)で表される脂環式炭化水素構造を含む基を有する繰り返し単位をmで示した。一般式(111-a)～(111-d)で示される繰り返し単位は、pで示した。一般式(111-e)～(111-f)で示される繰り返し単位は、

[0149] 本発明の透液性膜は、(25～70)／(25～65)／(3～40)である。一般式(111-a)～(111-d)で示される繰り返し単位を含まない場合、m／nは、(30～70)／(70～30)である。プロラク共重合体でもよく、本発明の重合体でもよい。

[0149] 本発明の透液性膜は、(25～70)／(25～65)／(3～40)である。一般式(111-a)～(111-d)で示される繰り返し単位は、pで示した。一般式(111-e)～(111-f)で示される繰り返し単位は、

特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機酸封止膜として、フリューワ-サイエンス社製のDUV30シリズや、DUV-40シリズ、シリズ、シリズ製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0164】上記レジスト液を精密塗布機(回転露光)の装置に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン/被膜)上に(必要により上記反射防止膜を設けたり)精密塗布機上に、スピンコート等の適当な塗布方法に、より微細な膜、所定のマスラを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることをとめて、ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

[illegible]

ン=5/5に溶解し、固形分濃度2.0%の溶液10.0mlを調製した。6-endo-ε-トロキジビシクロ
[2, 2, 1]ヘプタノン-2-endo-カルボン酸-γ-ラクトンの5-exo-メタケイラトは、6-endo-ε-トロキジビシクロ [2, 2, 1]ヘプタノン-2-endo-カルボン酸をアセトキシ-ラクトン化した

し、更にタタリウロ酸タリドで反変質化することにより合成したものをを用いた。J. Chem. Soc., 1959 (1965), *Tetrahedron*, 21 (1965) 記載の方法によった。この溶液に和光純薬工業製V-65を3m³1%加え、これを硫酸亜硝酸下、3時間かき混ぜ60℃に加熱したN,N-ジメチルエチルアミン10m³に滴下した。滴下した後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1m³0.5%添加し、3時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに溶解、析出した白色粉末を回収した。

C₁NMRから求めたポリマー組成は5.1/4.9であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7,200であった。
 [0.167] 合成例2〜12, 本発明の樹脂の合成
 合成例1と同様に、表1に示す組成は、分子量の増大を合成し、
 [0.168]
 [表1]

[0169] 実施例1〜18、比較例1〜2
[光化学生成物の精製と評価] 上記合成例で合成した樹脂と表2に記載の各成分を、固形分14wt%の割合で表2に記載した溶剤に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1〜18、比較例1〜2の*

實驗材料	植物生利	植物生利	樹脂	皂基	界面	溶劑
(A1) (a)	(A2) (b)	(1)	(1b)	(1c)	(1D2)	
1	A2-1-14 (0.2)	(1)	B1 (0.05)		POE/A	POE/A
2	A2-1-17 (0.1)	(3)	B2 (0.02)		POE/A	POE/A
3	A2-1-18 (0.2)	(3)	B3 (0.04)		POE/A	POE/A
4	A2-1-14 (0.2)	(8)	B4 (0.05)		POE/A	POE/A
5	A2-1-17 (0.1)	(17)	B5 (0.01)		POE/A	POE/A
6	A2-1-18 (0.1)	(20)	B1 (0.05)		POE/A/POE/A	POE/A/POE/A
7	A2-2-3 (0.2)	(26)	B2 (0.02)		CH	
8	A2-2-3 (0.2)	(30)	B2 (0.04)		POE/A	
9	A2-2-3 (0.1)	(45)	B4 (0.05)		POE/A/BL/BL/1/1	
10	A2-2-2 (0.1)	(54)	B6 (0.01)		POE/A	
11	A2-2-4 (0.1)	(23)	B1 (0.01)		POE/A/POE/A	
12	A2-2-3 (0.1)	(22)	B2 (0.02)		POE/A/POE/A	
13	A2-1-14 (0.1)	(22)	B2 (0.02)		POE/A/POE/A	
14	A2-1-17 (0.2)	(22)	B2 (0.02)		POE/A	
15	A2-1-18 (0.4)	(20)	B3 (0.04)		POE/A	
16	A2-2-3 (0.2)	(23)	B4 (0.05)		POE/A	
17	A2-2-3 (0.2)	(22)	B5 (0.01)		POE/A	
18	A2-2-3 (0.1)	(20)	B1 (0.02)		POE/A	
比較例 1	A2-2-3 (0.2)	(1)	B1 (0.05)		POE/A	POE/A
比較例 2	A2-2-3 (0.2)	(1)	B1 (0.05)		POE/A	POE/A

B2: TP1; 2, 4, 6-トリフェニルメチル
B3: DCMA; ジシクロヘキシルメチル
B4: 2, 6-ジメチルピリジン

実施例	厚さ (μm)	耐熱力 (mJ/cm^2)	耐熱力 (μm)	耐熱力 (μm)	耐熱力 (μm)
1	13	0.115	8	0	0
2	14	0.115	7	0	0
3	12	0.120	8	0	0
4	11	0.115	6	0	0
5	14	0.120	6	0	0
6	13	0.120	7	0	0
7	14	0.120	8	0	0
8	13	0.115	7	0	0
9	14	0.115	7	0	0
10	15	0.115	7	0	0
11	16	0.115	8	0	0
12	14	0.120	9	0	0
13	13	0.115	7	0	0
14	14	0.120	7	0	0
15	15	0.115	8	0	0
16	14	0.120	7	0	0
17	14	0.115	8	0	0
18	13	0.115	7	0	0
比較例1	17	0.125	39	x	x
比較例2	38	0.135	37	x	x

B5:TPSA:トリフェニルホルニウムアセテート
B6:トリメトキシエチルアセテート
を主成分として、
【0172】表2中、界面活性剤としては、
W1:メタフタ酸F176 (大日本インキ (株) 製)
(フタ酸系)
W2:メタフタ酸R08 (大日本インキ (株) 製)
(フタ酸系)
W3:ポリシロキサンポリマー-KP-341 (信越化学
工業 (株) 製) (シリコン系)
W4:トロイノールS-366 (トロイケミカル (株)
製) (フタ酸系)
【0173】また、溶剤としては、
PGMEA:プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート
PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル
CH:シクロヘキサノン
BL:γ-ブチロラクトン
を主成分として、
【0174】(詳細試験) 得られたポジ型フォトレジ
スト液をスピンコートを利用してシリコンウエハー上に塗
布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4 μm のポジ型
フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレー
ザー (波長193nm、NA=0.6のISI社製Ar
Fステッパで露光した) で露光した。露光後の加熱処
理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチ
ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリ
ンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このよ
うにして得られたシリコンウエハーのレジストパター

を走査型顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価
した。
【0175】(感度) 感度は、0.15 μm のラインア
ンドスペースパターンを再現する最低露光量で評価し
た。
(解像力) 解像力は、0.15 μm のラインアンドスベ
ースパターンを再現する最低露光量で再現できる、限界
解像力で評価した。
【0176】(現像欠陥数) 感光性組成物をスピンコー
ターによりヘキサメチルジシラン処理を施したシリコ
ン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットブ
レート上で加熱、乾燥を行い、0.50 μm のレジスト
膜を形成した。このレジスト膜を、マスクを通してAr
Fエキシマレーザで露光し、露光後直ぐに110℃
で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38
重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水
溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリン
スした後、乾燥した。このようにして得られたコンタ
クトホールパターンの形成されたサンプルを、KLA21
12機(KLAテンコール (株) 製) により現像欠陥数を
測定した(threshold12, Pixel Size=0.39)。
【0177】(サイドロープ耐性) サイドロープ耐性の
評価は、ハーフトーン位相シフトマスクを使用して、
0.22 μm を0.20 μm に解像させ、0.18 μm
でのパターン上を観察し、サイドロープの現像が認めら
れず良好なものをO、若干サイドロープの現像が認めら
れるものを△、サイドロープがはつきり確認されるもの
を×として示した。これらの評価結果を表3に示す。
【0178】
【表3】

【0179】表3の結果から明らかなように、本発明の
ポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足いく
レベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザで露光
を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィに好適で
ある。

【0180】

【発明の効果】 本発明は、遠紫外光、特にArFエキシ
マレーザ光に好適で、感度、解像力が優れ、現像欠陥
の問題を改善し、更にハーフトーン露光適正にも優れた
ポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎
静岡県静岡市駿河区田町川尻4000番地 富士学
真フィルム株式会社内
(72)発明者 齊合 利明
静岡県静岡市駿河区田町川尻4000番地 富士学
真フィルム株式会社内
Fターム(参考) 2H025 A401 A402 A404 A416 A404
A408 A403 B600 B607 B610
B600 C314 C341 C345 C304
C320 FA17
4J100 A402R A408P A408D A408R
A421R A403R A405R A408R
A412R A4200 A420R A456R
A459R B608P B608R B6530
B653R C404 C405 HE22
JA38

...

C

E

(S1)IntCl.1	識別記号	PI	7-73.1' (参考)
G03 F	7/039	G03 F	601 2H025
	7/004		501
H01 L	21/027	H01 L	21/30 502 R

(21) 出願番号	特願平11-364728	(71) 出願人	000002083 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北區4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年12月22日 (1999.12.22)	(72) 発明者	上谷 保則 大阪市此花区春日田中3丁目1番98号 住 友化学工業株式会社内 藤島 浩亮 大阪市此花区春日田中3丁目1番98号 住 友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100092285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

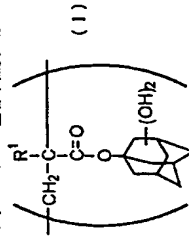
局横頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

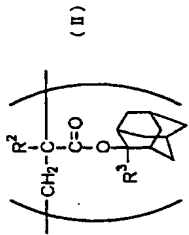
(57)【要約】

【問題】 感度、解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、特にアルカリ現像液に対する耐蝕性に優れた化学増幅型ポジレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 下式(1)に相当する(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に*



式中、 R' 及び R'' はそれぞれ水素又はメチルを表し、



R^3 はアルキルを表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル酸ジドロキシ-1-ア
 ジメタジマゲマの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単
 位の含有量、それ自身アルカリに不溶又は難溶であるた
 る酸を用い、それ自身アルカリに可溶となる重合体を主体とす
 る樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化
 学増粘型ポリエステル組成物。

【請求項2】 (メタ)アクリル酸ジドロキシ-1-ア
 ジメタジマゲマの重合単位が、(メタ)アクリル酸3,5-
 ジメタジマゲマドキシ-1-アジメタジマゲマの重合単位である請求
 項1記載の組成物。

【請求項3】酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダムチルの重合単位を含む請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 該樹脂がさらに、ラクトン環がアルキルで置換されているよい（メタ）アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン及び無水マレイン酸から調製されるモノマ

一の重合単位を有する請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジレジスト組成物に関するものである。

【0002】従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組

リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短い

まど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmの

g線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代

の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。

【0003】ArFエキシマレーザー露光機に用いられ

いいので、ArFエキシマレーザー光に曝される時間は、レジスト

“NSR ArF”、NA=0.55、σ=0.6)を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上に130℃で60秒間ポストアーク処理を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル処理を行った。現像後のプライトフィードパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方

法で実効感度及び解像度を調べ、その結果を表3に示した。なお、ここでいうプライトフィードパターンとは、外枠がクロム層(透光層)で、その枠の内側にガラ

ス面(透光部)をベースとしてライン状にクロム層(遮光部)が形成されたレチクルを介した露光及び現像によ

って得られ、したがって露光現象後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

【0059】実効感度：0.18μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0060】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

例 No.	樹脂	露光剤	パターン温度	接触角	実効感度	解像度
-------	----	-----	--------	-----	------	-----

実施例1	A	C(0.1部)	150℃	56°	54 mJ/cm ²	0.16 μm
” 2	B	D(0.2部)	130℃	55°	30 mJ/cm ²	0.16 μm

比較例1	X	C(0.1部)	150℃	60°	66 mJ/cm ²	0.16 μm
” 2	Y	D(0.2部)	130℃	59°	30 mJ/cm ²	0.16 μm

【0062】表1からわかるように、本発明で規定する樹脂を用いたレジストをArFエキシマレーザー露光に適用した場合、比較例に比べて、感度及び解像度を損なうことなく、レジスト塗膜と水の接触角が小さくなる。したがって、現像液とのなじみが良好になり、線幅の均一性の向上や現像欠陥の低減に効果がある。

【0063】
【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成

物は、レジスト塗膜としたときの親水性が高く、塗膜と水の接触角を小さくする。また基板上への接着性に優れ、ドライエッチング耐性や感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがってこの組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

フロントページの続き

(72)発明者 萬田 佳幸
大阪市北区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 A01 A02 A04 A09 A14
A816 A038 A03 BE00 BE10
B600 C810 C814 C841

THIS PAGE BLANK (USPTO)